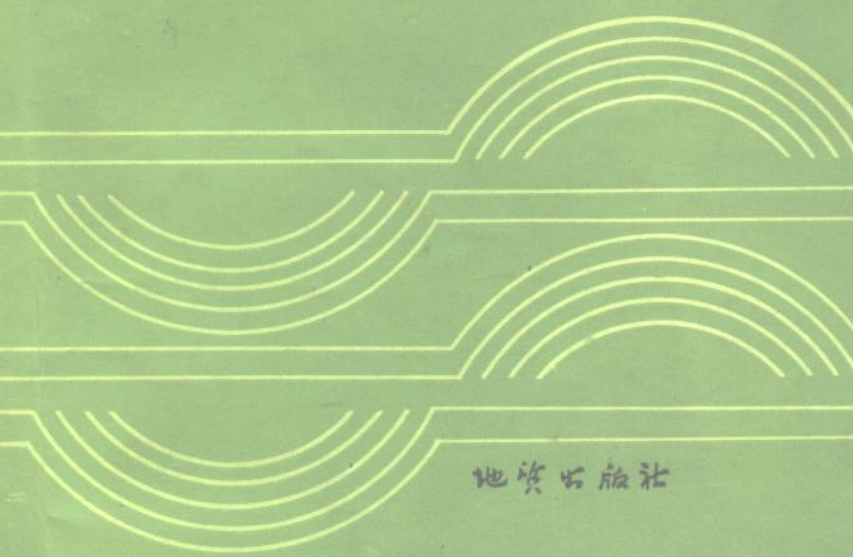


水中无机组份的化学分析

Jon C. 范隆等 著

The lower half of the book cover features a series of horizontal, wavy lines in a light yellow-green color, creating a stylized, rhythmic pattern.

地质出版社

水中无机组份的化学分析

〔加〕 Jon C. 范隆 等著

杨静娴 江德爱 李林渊 译
王伟莹 杨静娴 卢 玫 校

地质出版社

**Chemical Analysis of Inorganic
Constituents of Water**

Jon C. Van Loon

C. R. C Press. 1982

水中无机组份的化学分析

〔加〕 Jon C. 范隆 等著

杨静娴 江德爱 李林渊 译

王伟莹 杨静娴 卢 玫 校

责任编辑：关英

地质出版社出版

(北京西四)

地质出版社印刷厂印刷

(北京海淀区学院路29号)

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

开本：850×1168¹/₃₂ 印张：9³/₄ 字数：259,000

1987年4月北京第一版·1987年4月北京第一次印刷

印数：1—5,000 册 定价：2.75 元

统一书号：13038新367

目 录

第一章	物理参数.....	(1)
第二章	主要离子.....	(79)
第三章	养分.....	(169)
第四章	溶解氧和微量离子.....	(241)
第五章	痕量元素.....	(272)

第一章 物理参数

F.J.Philbert

目 录

I. 绪论	(4)
II. 气味	(6)
A. 定性试验	(7)
B. 定量测定	(8)
1. 设备和试剂	(8)
2. 步骤	(9)
3. 计算	(10)
4. 注解	(11)
III. 味道	(11)
1. 试剂	(12)
2. 步骤	(12)
3. 计算	(13)
IV. 颜色	(13)
A. 目视比色法	(14)
1. 设备和试剂	(14)
2. 步骤	(15)
3. 计算	(16)
B. Forel-Ule 标度/Secchi 圆盘法	(17)
V. 浊度	(19)
A. Jackson (烛光) 浊度计法	(23)
1. 设备和试剂	(24)
2. 步骤	(24)

3. 缺点	(25)
B. 标准瓶比较法	(25)
C. Boylis浊度计法	(26)
D. 分光光度(光电)浊度计法	(26)
1. 设备和试剂	(30)
2. 步骤	(30)
a. 浊度计的标定	(31)
b. 进行浊度测量	(31)
3. 精密度和准确度	(32)
VI. 温度	(33)
A. 水银温度计浸入法	(33)
1. 步骤	(34)
2. 特殊情况下的步骤	(34)
B. 可逆温度计	(35)
C. 机械海水深度温度自动记录仪(MBT)	(38)
1. 操作步骤	(39)
2. 注意事项	(40)
D. 电子海水深度温度自动记录仪EBT	(40)
1. 操作步骤	(40)
2. EBT/星状采样器组合设备	(42)
E. Sippican一次使用的海水深度温度自动记录仪XBT	(42)
F. 热敏电阻(测温计)	(45)
G. 红外辐射温度计	(46)
VII. pH	(46)
A. 比色法	(48)
B. 电测法	(50)
1. 设备和试剂	(52)
2. 步骤	(52)
a. pH计的校准	(52)
b. 试样的pH测定	(55)
3. 精密度和准确度	(55)
4. 注意事项	(55)
C. 测量pH的自动操作步骤	(56)

Ⅶ. 电导率	(56)
A. 电导率的测量	(57)
1. 仪器和试剂	(58)
2. 步骤	(60)
3. 计算	(61)
a. 元件常数的计算	(61)
b. 样品温度的校正	(62)
c. 精密度和准确度	(63)
d. 自动法测量电导率	(64)
Ⅸ. 溶解物质和颗粒物质	(64)
A. 可溶性残渣	(68)
1. 设备	(69)
2. 步骤	(69)
3. 计算	(69)
4. 精密度和准确度	(70)
B. 固定的可溶性残渣	(70)
1. 设备	(70)
2. 步骤	(70)
3. 计算	(70)
4. 精密度和准确度	(71)
C. 不溶性残渣	(71)
1. 设备	(71)
2. 步骤	(71)
3. 计算	(72)
4. 精密度和准确度	(72)
D. 固定的不溶性残渣	(72)
1. 设备	(73)
2. 步骤	(73)
3. 计算	(73)
4. 精密度和准确度	(74)
E. 总残渣、总固定的残渣及总挥发性残渣的测定	(74)
1. 总残渣的测定	(74)
a. 设备	(74)

b. 步骤	(74)
c. 计算	(75)
d. 精密度和准确度	(75)
2. 总固定的残渣及总挥发性残渣的测定	(75)
a. 步骤	(75)
b. 计算	(75)
3. 用离子交换法测定残渣	(75)
a. 设备和试剂	(76)
b. 步骤	(76)
c. 计算	(77)
参考文献	(78)

I 绪 论

电导率、pH、温度、色度、浊度、气味、味道、溶解性固体以及悬浮固体是水质监测及生产过程控制通常测定的物理参数，也是水的物理性质需要测定的项目。这些参数大多可用目前已有的仪器和方法快速准确地和精密地测量出来。另一方面，对某些特殊用途的水也可凭感官辨别水型。例如任何一个没有分析化学知识或经验的人也能告诉我们水体的好坏，能说出某种水体的颜色、气味和味道不适于人们日常使用。

有些测定项目 (pH、味道、颜色、温度、电导率、浊度、残渣)、有时标明“立即”，意思是采样后应尽快测定如有可能，最好现场测定。近年来已可购得一些自动的和/或手工操作的仪器用来测量一种或几种物理参数。如测定溶解氧、温度、电导率、浊度及色度等。然而为了能自动监测水质，仍需发展先进的，价廉的功能较多的灵敏的仪器。在采样和分析这两个过程中间，水的味道、温度和pH特别容易变化。例如pH和电导率可能因吸收了空气中的CO₂而改变，有的水样在贮存时因互相反应而显色或失去原来的颜色，也可能生成沉淀，还可能产生吸附作用，这样水样原来的颜色和浊度就改变了。最常见的例子是某些水样暴露

于空气中时水中的低价铁盐被氧化而生成氢氧化铁的棕色沉淀，另一例子是酸式碳酸盐会变为碳酸盐沉淀。因此高度要求，不论是密封在容器内的水样或直接暴露的水样都避免与空气接触，采样和分析之间的时间应尽量要短。尤其重要的是若不能在原地或现场进行测试时，则在运送水样和/或等待测试时必需做一些近似的试验以保持水样的完好性。

表 1 在不能立即作现场分析时，推荐使用下述方法进行试样的物理测试

参 数	容 器	处理或贮存
气 味	玻 璃	瓶内应完全充满试液使之密封，用磨口塞或衬有特氟隆（聚四氟乙烯）的塞盖好。保存于 4℃ 左右。尽快测试，最好在取样后 24 小时内完成
味	玻 璃	在约 4℃ 下保存，尽可能快地，最好在取样后 24 小时内检验
色	玻璃，最好用塑料	容器应完全充满试液，在约 4℃ 下存于暗处，如果可能，在 24 小时内进行检验
温 度	塑料或玻璃	就地测试，或取样后立即测试
pH*	硅玻璃或塑料	容器内应完全充满试液，保持在 4℃ 左右，24 小时内测试
温 度	塑料或玻璃	容器应完全充满试液，存于暗处，如有可能，在 24 小时内检验
导电率	塑料或硅玻璃	容器应完全充满试液，保持在 4℃ 左右，如有可能，在 24 小时内检验
溶解固体	塑料或硅玻璃	如有可能，现场过滤。分析不要拖延至超过需要的时间
悬浮固体	塑料或玻璃	尽可能快地进行测定

- * 试样的 pH 值随温度而改变，如果试样经过贮存后温度明显地不同于起始温度，则读数需作适当的校正。

水样容器的选择和适当的保存技术的应用是决定能否保持试样完善的两个首要因素。对于试样的保存，已完成了大量的研究工作，并写出了许多论文。事实上，研究结果和推荐的方法并不常常是和复杂的情况相协调的，要对水样保存提出一套绝对的，

精密的细则来概括每一种可能发生的情况，这是不可能的。有些因素，包括水样的性质，待测组分及所用的测量技术等都必须考虑进去。一般来说，无论如何，保存水样以便进行物性测试的工作是比较简单的工作。极少需要在水样中加入防腐剂。而且，只要所用的仪器合适，那么用下述一种或多种方法即可得到预期效果。

- 1) 容器完全充满水样以除掉任何进入的空气。
- 2) 避光保存。
- 3) 小心保存在约4℃以下，(小心勿使水样结冰。)

表1列出的是对考虑到的物理参数进行测试时推荐使用的方法。

II 气 味

一般说来，应用嗅觉辨别气味，或许是每个人可利用的最简单的方法，利用嗅觉可以辨别作某些特殊用途的水的类型。例如一种在正常情况下，从各方面表现出适宜于饮用和游泳的水，如果含有一种很讨厌的气味，则不宜使用。气味总是由于水中存在某种挥发性物质所引起的。它首先由有机化合物，也由某些无机化合物所产生。并不难发现水中含有显著量的有机分解物料和/或具有阿摩尼亚臭味的排泄物和/或硫化氢。在适当的条件下，某些组分可能起协同作用而导致水的气味增加。众所周知，例如苯酚化合物，在有氯存在时，发出的气味大大强于这两种化合物中任一种单独存在时所发出的气味。气味可能来自天然源，例如有些藻类。无论如何，不管是什么源，不管它是来自浮游动物，城市污水和工业污水、有机物分解，微生物活性，还是仅仅来自水中溶解的各种气体，水有气味就表明水质存在着某种问题。

虽然这可能是简单和带有主观性，但实际上，气味是检验水污染的很有价值的标记，它提供了一种审定水适合于各种预定用途的性能的手段。在生产控制过程中以及水和废水处理厂中，气味也是一个监测各种活性的非常有用的参数。

当谈到水的气味时，除了考虑人类的健康外，还应考虑美容的，美学的和经济的因素。对于生活用水，充分供应无气味的水是必需的，事实上，这是食物、饮料和制药工业（这里仅举几个例子）的首要前提。

测量气味时，能够从试验得到的结果大多是定性的。最好也不过是气味强度的近似的定量测定，因为试验完全是由试验者的嗅觉来完成的。由于大多数气味的复杂性，要想消除试验时的主观因素而得到准确的和精密的结果，这是不可能的。事实是，气味鉴别者的能力是受诸如疲劳、适应性等因素影响，而这些往往会使得各个试验者的结果相差2—3个数量级，这是值得注意的。

下面的表示方法是描述水的气味的最常用的典型术语：芳香的或有香味的，香脂的，有氯气味的，硫磺味的，苯酚味的，酯味的，酒精味的，土味的，鱼腥味的，草味的，霉烂味的，陈腐味的，泥炭味的，沼泽味的和甜味的。

当产生气味的物质挥发并从试样中以蒸汽形式逸出，就要检测气味。因此检测出的气味的程度，取决于样品中该物质的溶解度和它的蒸汽压，报告测量气味结果时，都是指在一定的温度下，因温度对气味有影响。在进行气味检验时，必须确认没有任何其他外来的气味，例如来自试验者身体的，衣服和试验所在房间的气味，这是很重要的，因为这些或许会影响检验的准确程度。

试样中产生气味的物质，可用一些物理-化学分析方法将其测定或分离出来。这些方法，无论如何，常常是费时间的，并要求精密而昂贵的仪器。而嗅觉的方法则是可利用的最普遍和最便宜的检验气味的方法。

A. 定性试验

下面是定性检验气味的简单的步骤。

置100~150ml、试样于250~500ml的玻璃锥瓶或烧杯中，用表皿盖好，于瓶口或杯口嗅闻任何可辨别的气味，如果有气味，用最能描述它的术语表示之，还可以重复检验，先将样品加

热至60℃，然后振荡并闻嗅。

B. 定量测定

气味的定性结果常常是不够的。往往还希望得到某种定量的测定。极限气味试验被认为是可以应用的最好的定量测量气味的方法，测量单位是嗅阈值 (TON)，它是最大的稀释比，在这个数值时，气味刚好可以检测到。试样的TON的测定是这样的，即用无气味的水不断稀释试样一直到刚好可以辨别出任何特殊的气味为止。

如上所述，不同的试验者对气味的敏感程度不同，最好是两种试验方法结合使用。第一种是用一个校正过的已知嗅阈值的气味标准来审查试验者的嗅觉，并用以校准。常用的标准是一种含有0.05~1.0mg/l 正丁醇的稀溶液。另一种方法是同一试验，最少由两人或由更多的人同时进行。从实用观点出发，还是前一种方法为好。若能如下所述，则可以增加试验的准确度和精密度。

a. 试验者不知道所测试的试样的稀释程度，通常需要最少二人同时按试验步骤进行试验。这样，每人用嗅觉测得的气味将不涉及待测试样的制备。

b. 要准确地和连续地稀释样品。这就需要用刻度为0.1ml 的10ml 的移液管来量取试液以进行稀释。

c. 试验应由二个或更多个有资格的分析人员组成的试验组，在同样的条件下完成。

d. 每个试验人员每次连续工作不得超过15分钟，如果试样气味的强度很低，则可延长到约1小时。

e. 用不透明或棕色玻璃锥形瓶（例如红色光化学玻璃制的三角锥形瓶）来试验气味以消除可能由于试样中存在的颜色和混浊所引起的偏差。

1. 设备和试剂：

无气味的锥形瓶——锥形瓶用无气味的洗涤剂清洗，然后用酸溶液例如铬酸，充分地洗涤。在使用前，瓶内加入无气味水，

煮沸，保持微沸4—6分钟。

使用无气味稀释水，是正确进行这一试验的关键因素。无气味的制备是使蒸馏水或自来水以约 6l/hr 的速度通过一个活性炭床，或将蒸馏水煮沸数分钟后让其在无气味的环境中冷下来。

表 2 对各种气味强度的试样，建议使用的稀释方法

首先检验气味的试样体积 (ml)	稀释至200ml时所用试样体积 (ml)
200	200, 140, 100, 70和50,
50	50, 35, 25, 17和12
12	12, 8.3, 5.7, 4.0和2.8
2.8	从一个居中的稀液制备一系列更稀的试样

2. 步骤:

按下述步骤对试液进行一次初步的检验是可取的。量取4—5等份试液系列，体积从2ml至200ml。将它们加入到500ml带磨口塞的无气味玻璃锥形瓶中，此玻璃瓶中含有适当的无气味稀释水，使试液体积加入后准确为200ml，还有一个只装有 200ml 无气味稀释水的锥形瓶作为参比空白，供每次每一等份试液对比之用。

塞紧瓶盖，将锥形瓶放入恒温水浴中或在电热板上加热至 $60 \pm 1^\circ\text{C}$ 。用力摇动参比空白的锥形瓶，打开瓶盖，立即用鼻子闻逸出的气味。对含有最少量等份试液的锥形瓶（锥形瓶 A）重复此试验。如果检验出气味，那就用已被准确稀释10倍的中间稀释液重新制备一系列更新的试液，重复上述试验。试验气味必须从最高稀释倍数试验至最低稀释倍数。然而，这顺序应被插入几个参比空白和一些更稀的试样而遭破坏，这样可以避免各人在测定气味时的推测或预料。

如果从锥形瓶 A 中没有检验出气味，则对含有比它少一点试液的锥形瓶重复试验，如此继续下去，一直到察出有明显可警觉的气味的锥形瓶（锥形瓶 B）为止。此时，试样的近似的嗅阈值

(TON) 可以计算出来, 更为准确的TON则可按下述步骤测得。

制备最少为五个或为八个的试样新系列, 这样在此系列中最高的含量相当于起先试验在锥形瓶B中所用的稀释液, 表2所列的稀释指导对制备此系列很有用。在系列中以随便的方式插入二个或更多接近嗅阈值的参比空白, 于是这个气味试验就由从最稀的试液部分开始继续向上进行, 一直到发现第一个确实能检验出气味的锥形瓶为止。

3. 计算:

表3 稀释程序及相当的TON值和OII数据^a

稀 释 液	试液ml数及已稀释至 200ml的各稀释液的ml数	嗅 阈 值 TON	气味强度指数 (OII)
试 液	200	1	0
	100	2	1
	50	4	2
	25	8	3
	12.5	16	4
稀释液 A (25ml试液稀释至 200ml)	50	32	5
	25	64	6
	12.5	128	7
稀释液 B (25ml稀释液 A 进一 步稀释至200ml)	50	256	8
	25	512	9
	12.5	1024	10
稀释液 C (25ml稀释液 C 进一 步稀释至200ml)	50	2050	11
	25	4100	12
	12.5	8200	13
稀释液 D (25ml 稀释液 C 进一 步稀释至200ml)	50	16400	14
	25	32800	15
	12.5	65500	16
稀释液 E 25ml 稀释液 D 进一 步稀释至200ml	50	131000	17
	25	262000	18
	12.5	524000	19
	6.25	1050000	20

^a 数据来自Leithe⁽¹⁾

知道在特定锥形瓶所用试液的体积,即可根据下式计算TON:

$$\text{TON}_T = \frac{V_1 + V_2}{V_1}$$

这是, V_1 = 所用试样的体积, V_2 = 稀释水体积, T = 进行试验时的温度。

4. 注解:

a. 本试验样品的温度 (T) 虽然以 60° 为标准, 但可能在一些场合, 则认为根据试样性质, 应该选用 40°C 或更低一些更为合适。若由二人或更多人作此试验时, 应报告中间值及所得 TON_T 值的量程。

b. 除报告 TON_T 值之外, 尽可能地描述感觉到的气味是适当的。

c. 某些废水可能有非常强的气味, 以致其TON值可能超过百万。在此情况下, 以气味强度指数 OII 单位代替TON报告气味的结果将是更为方便的办法。TON 和 OII 之间的关系以 $\text{TON} = 2\text{OII}$ 表示。表 3 所列稀释程序与相当的TON值和OII 数据恰当地反映了这种关系。

d. 含有游离氯的水, 必须加入刚好足量的硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), 亚硫酸钠 (Na_2SO_3) 或亚砷酸钠 (NaAsO_2) 预处理以除去过量的氯。

III 味道

味道和气味的检测是紧密相连的, 一般认为是味觉的也许是嗅觉。实际上, 这个参数往往称之为味 (Flavor), 它基本上是味道, 气味、温度及对样品的感觉的组合。味道可能表明存在着某些金属无机盐, 如铁, 锌, 铜及钠的无机盐, 而更多的情况是存在有机化合物如酚类。使试样带有味道的化合物是多种多样的, 假如对某些水样做气相色谱图, 就会发现样品中存在许多有机化合物包括某些含氯化合物, 它们不仅影响水的气味还影响水的味

道。因此,正如检测气味一样,很难测出对味道起决定性作用的每一种化合物。水藻及其代谢产物的存在可使水体带有某种泥土味、草味或者腐败气味,水中含有大量洗涤剂时则往往带有肥皂味。

大多数水质标准都制定了味道的极限,作为某些特殊用途的标准。味道是水污染的一个很有用的指示参数,虽然它有着很大的主观性,但几秒钟就能完成检测。然而必须小心,不能去检测废水,未处理的污水及其它可能含有大量毒素和致病有机物的水。检测饮用水的质量时,味道检测当然是安全的。

用味觉检测味道时,可用这样一些词来描述:

无味的、甜的、酸的、苦的及咸的。

有时可能要更加明确地描述,例如当某些像硫或氯化钠这类有特色的化合物大量存在时就是如此。含有很少量矿物的水很可能是无味的,含有大量氯化物的水则有咸味,含过量的镁可能使水带苦味,过量的铁或铝则使水带有金属味或土味。

味道强度用类似于气味阈值检测的方法来测定。用无味的水稀释样品,直到其味刚能测出为止。当然,检测结果取决于检测者味蕾(taste buds)的灵敏度。由于气味和味道间有许多类似之处,因此在进行气味检测时必须注意的事项也适用于味道的测定。特别应采取下列措施:

- a. 防止样品与产生味道的物质(包括塑料)接触。
- b. 所用玻璃器皿应认真清洗干净。
- c. 所有外部的味道和气味源都必须远离测试场所。
- d. 抽烟者及饮酒者不能担任检测员。

1. 试剂

无味道水的制备可沿用制备无气味水的步骤。但应注意进行此试验的水不能通过活性炭过滤,因为这将使水无味。从已发表的文章中可看到某些人宁愿用泉水和井水。

2. 步骤

除了少数例外,均与上面所述的气味检测步骤相同。

取几个50ml玻璃烧杯,先用无气味洗涤剂再用铬酸洗净,

然后用水彻底冲洗，在每个烧杯中加约30ml 蒸馏水煮沸5分钟。按气味检测的步骤准备一系列稀释样品适当的插入几个空白。将含有每种稀释样约30ml 的各烧杯和空白(含蒸馏水约30ml)烧杯放在水浴上保持其温度在40℃。当温度稳定后用无味道水充分漱口，然后将稀释倍数最高的适量样品摄入量中约10秒钟，再用无味道水漱口后用空白作相同试验，记录与空白相比时稀释样品是否带有味道。然后依次用稀释样品作同样试验，直至刚好辨别出味道。

3. 计算

味道阈值 (TTN_t) 按下面公式计算

$$TTN_t = \frac{V_1 + V_2}{V_1}$$

式中V₁为使用的样品毫升数、V₂为稀释水的毫升数，t 是测量时的温度。范围在8—40℃为合适。某些分析员宁愿用30℃，他们认为30℃对于味觉灵敏度是最佳温度。由于味道检测最初仅是为了测定水的可饮用性，因此标准方法⁽²⁾推荐在标准15℃时完成此试验可能最好。与气味检测相同，用一组检测人员进行测定，可获得更可靠的TTN值。

IV 颜色

水的颜色是因可见光通过水时光谱组成发生变化所造成。“纯水”在正常条件下观察时呈兰色，然而，一般说来，大多数人都认为“纯水”是无色的。水的颜色发生变化主要不是从类学观点来考虑而是从影响颜色变化的根源考虑。水有颜色表示受到某种污染，如受腐殖土和泥煤等天然物质污染的水体颜色浑浊，这也可能由于含某些无机物如铁和锰的化合物，有时可看到湖水呈深棕色这是由于湖底沉积物或沼泽的泥炭物质产生某种有机物的影响，生活污水、农业污水或工业污水排入水体将使之变为黄色甚至棕色。

测定水体是否适合某些用途、如饮用，民用，旅游用以及工业用例如酿酒及饮料工业、制药业和食品工业等，颜色是一个重